

비닐 單量體 그라프트 重合絹의 物性에 관한 研究

李 龍 雨·宋 基 彥
農村振興廳 蠶業試驗場

Studies on the Physical Properties of Vinyl Monomers Graft Polymerized Silk Fibre

Yong Woo Lee and Ki Eon Song
Sericultural Experiment Station, R.D.A., Suwon 170, Korea

Summary

The physical properties of graft polymerized silk fibre were investigated with various vinyl monomers.

1. The graft polymerization of styrene and methyl methacrylate onto raw silk reduced the tenacity and elongation of raw silk due to fixation of sericin covering silk fibroin, but the styrene grafting was more effective for sericin fixation of raw silk than the methyl methacrylate one.
2. The water absorbability of glycidyl methacrylate grafted silk increased 14.6% greater than that of methyl methacrylate grafted silk at the same degree of grafting polymerization.
3. The degree of grafting polymerization was increased mostly with ethylene glycol methacrylate. The water absorbability of ethylene glycol methacrylate grafted silk was higher than that of glycidyl methacrylate or ethyl acrylate grafted silk.

But the grafted silk fabric increased the fabric flexural rigidity which was negatively related with the favorability of fabric hand-touch, as compared with that of nongrafted silk fabric.

4. The evenness of graft polymerization could be improved by agitating the polymerization bath at the fixed interval by reducing the inter size deviation of grafted silk skein and the thickness deviation of grafted silk fabric.

緒 言

絹은 高級 纖維로서 衛生性을 가진 理想的인 纖維로 脚光을 받고 있지만 高價이며 實用性(防皺性, 形態安定性)과 bulky性 및 伸縮性 등이 不足하여 衣料用 素材로서 實用性이 좋지 못한 實情이다.

따라서 1960年代 中半부터 增量에 의한 生産原價節減, 實用性 改善 및 絹의 用途 多樣化 등을 目的으로 絹에 대한 비닐單量體의 그라프트(graft)重合 加工에 관한 基礎 研究가 시작되었다.

北村(1966)은 絹에 대한 styrene 그라프트 重合機構

를 界面化學的인 面에서 檢討하였고, 生稻(1972) 등은 絹纖維의 乳化法에 의한 styrene (st.) 그라프트重合에 있어서 St.이 주로 絹蛋白質의 tyrosine과 아미노基(NH₂)에 反應하여 重合이 이루어지는 사실은 報告하였다. 石黑(1980, 1981) 등은 St. 그라프트乳化重合에 있어서 그라프트 增量率이 40% 以上되어도 St.는 絹纖維의 內外部에 均一하게 重合되고 그라프트 polymer는 纖維內部 特히 fibril 間隙이 아니라 fibril內部에 充填되며 表面에는 析出되지 않았음을 電子顯微鏡을 통하여 確認하였다. 한편 그라프트加工絹의 實用化에 있어서 鹽崎(1977) 등은 여러가지 vinyl單量體가 絹의 增量加工에 利用되고 있지만 그中 acetoxystyrene이

有望하다고 하였고, 德永·石黑(1971)은 methacrylamide 그라프트加工絹의 多量生産 試驗을 통하여, 適合한 그라프트 加工條件을 提示하였다. 以外에도 絹에 대한 Vinyl 單量體 그라프트 重合에 관하여는 많은 報告가 있지만 그라프트 重合絹의 物性에 관하여는 거의 報告된 바 없다. 따라서 筆者等은 vinyl 單量體 中 비 교적 경제성이 높은 것으로 알려진 St. 및 Methyl methacrylate (M.M.A.)와 그라프트 重合絹의 吸水性 向上에 適合한 Glycidyl methacrylate (G.M.A.) 및 Ethylene glycol methacrylate (E.G.M.) 等에 의한 그라프트 重合絹의 物性變化를 調査한 바 그라프트 加工絹의 實用化를 위한 기초 資料를 얻었기에 그 內容을 報告하는 바이다.

材料 및 方法

1. 供試材料: 生絲는 ethanol로 洗淨한 200回 織度絲로 하였고 精練 絹絲는 生絲를 慣行 精練條件에 따라 精練하고 溫湯에서 여러번 水洗하여 乾燥 한뒤 다시 ethanol로 洗淨한 것으로 하였으며 絹布는 綾羽二重(86.1g/m²) 및 크렐데신(68.9g/m²) 生地를 絹織物 標準 精練法(木暮, 1981)에 따라 精練한 것을 使用하였다. Vinyl 單量體는 Styrene (St.), Methyl methacrylate (M.M.A.), Glycidyl methacrylate (G.M.A.), Ethylene glycol methacrylate (E.G.M.) 및 Ethyl acrylate (E.A.) 試藥一級品을 精製하여 使用하였고 重合 開始劑는 hydrogen peroxide 및 potassium persulfate 試藥一級品을 그대로 使用하였으며 乳化劑는 ether型 非이온 活性劑 N-SS로 하였다.

2. 그라프트 重合方法

가. 單量體 乳化原液: 精製한 單量體를 乳化劑溶液에 適下하면서 充分히 乳化시킨뒤 이것을 乳化 原液으로 하였다.

나. 그라프트 重合: 生稻(1976)의 乳化重合法에 따라 即 乳化原液을 蒸溜水로 稀釋하여 必要한 濃度の 單量體 乳化溶液을 만들고(溶比 1:50) 여기에 試料를 넣고 所定の 溫度에서 重合을 하였다. 重合이 끝난 뒤 試料는 水洗 風乾하고 다시 未反應 polymer를 除去하기 위하여 acetone으로 洗淨하였고 그라프트率은 다음 式에 의거 算出하였다.

$$\text{그라프트率(\%)} = \frac{W_2 - W_1}{W_1} \times 100$$

但, W₁: 試料의 無水量

W₂: 加工, 未反應 polymer 除去後의 無水量

3. 그라프트 重合 均一度: 重合調節劑는 mercaptan

0.1%를, 均一浸透劑는 非이온 界面活性劑 Monopol NX 0.2%를 各各 重合浴에 添加하여 試驗하였고 重合浴 振湯區는 重合反應液을 一定 時間(10分) 間隔으로 振湯하면서 그라프트 重合을 進行시켰고 減壓處理(10⁻³mm Hg, 3回)는 重合開始劑 處理時 行하였다.

4. 그라프트 加工絹의 物性: 加工絹絲의 強力 伸度 測定에는 Serigraph를 利用하였고 防皺度는 開角度法, 屈曲剛度는 Cantilever法(金魯洙, 金相溶, 1977)에 따라 하였다. 加工絹의 吸水率은 加工絹을 室溫에서 물에 30分間 沈漬한 뒤 脫水機로 3分間 脫水한 뒤 그 무게를 秤量하여 求하였으며 加工絹의 重合均一度는 加工絹絲의 織度偏差와 加工絹布의 두께偏差를 各各 求하여 比較하였다.

結果 및 考察

1. 生絲의 그라프트율과 物性 및 Sericin 定着率: 生絲에 대한 styrene (St.) 및 M.M.A.의 그라프트重合에 있어서 表 1.에서와 같이 그라프트重合率이 높을수록 生絲의 練減率은 현저히 감소되어 Sericin定着率이 높았으며 비닐 單量體別로는 styrene 重合區가 M.M.A. 重合區보다 生絲의 Sericin定着率이 높았다. 그라프트 重合生絲의 物性變化를 보면 그라프트 重合率이 증가할수록 切斷強力(g/d)는 低下되었고, M.M.A.重合生絲가 St.重合生絲에 비하여 切斷強力이 弱화되는 경향이였다. 그라프트 重合生絲의 伸度는 未重合生絲에 비하여 低下되었고 重合率이 높을수록 더욱 低下되었으나 그라프트重合率 30%와 50%區 사이에는 有意差가 없었다.

2. Glycidyl methacrylate(G.M.A.) 重合絹의 物性 및 吸水性: G.M.A. 그라프트 重合絹의 그라프트率은

Table 1. Influence of monomer grafting degree on sericin fixation and physical properties of grafted raw silk

Monomers	degree of grafting	boil-off of grafted raw silk	breaking strength (gram per denier)	elongation
Untreated	—%	21.3%	3.87	21.0%
St.	15	7.6	3.16	20.3
	30	6.5	2.98	18.3
	50	1.6	2.74	18.7
M.M.A	15	9.4	3.13	20.0
	30	8.5	2.73	18.3
	50	5.6	2.61	18.0

Table 2. Comparison of mechanical properties and water absorbability between untreated and grafted silk fabrics.

Treatments	degree of grafting	percentage of crease recovery	flexural rigidity	*percentage of water absorbability
Untreated	0%	56.9%	mg. cm 47.2	% 65.7
Methyl	1%	18.0	51.1	48.8
Methacrylate	2%	24.4	58.9	42.5
	3%	31.0	62.2	40.0
	5%	48.6	87.1	25.0
Glycidyl Methacrylate	1%	15.7	54.1	49.7
	2%	25.8	59.5	43.4
	3%	37.0	67.1	41.8
	5%	53.7	89.0	39.6

*: Weight increase of silk fabric by absorbing water for 30 min's. soaking at room temperature and then 3 min's dehydration at 3,000 r.p.m.

表 2.에서와 같이 53.7%로서 M.M.A.그라프트 重合絹의 48.6%에 비하여 若干 높았으며, 重合絹布의 吸水率は 그라프트重合率에 높을수록 떨어졌으나, 그라프트重合率 50% 내외에서는 G.M.A. 重合絹의 吸水률이 39.6%로서 M.M.A. 重合絹의 25.0%에 비하여 14.6%가 向上되었다. 그라프트重合絹의 物性에 있어서 重合絹布의 屈曲剛度(mg. cm)는 그라프트重合率의 增加에 따라 현저히 증가되므로서 絹布의 觸感이 粗硬하게 되었고 單量體別로는 G.M.A. 重合絹이 M.M.A. 重合絹에 비하여 若干 더 屈曲剛도가 증가되었다. 重合絹布의 防皺度는 未重合絹布에 비하여 向上되었으며 單量體處理濃度 2%에서 가장 높았고 그 以上處理濃度區에서는 減少되었다.

3. 單量體別 條件과 重合絹의 物性: 單量體別處理條件과 重合絹의 物性과의 關係에 있어서 表 3에서와 같이 3種의 單量體 모두 重合反應 時間을 1.5時間으로 하는 경우 重合反應浴에 重合促進劑(Triethanolamine 0.1%)를 添加하면 未添加區에 비하여 그라프트率에 向上되었으며 重合 時間을 3時間으로 增加시키면 重合促進劑 添加區에 비하여 그라프트率에 현저히 증가되었다. 單量體 種類別로는 E.G.M. 重合區가 58.3%로서 G.M.A. 重合區의 53.9%에 비하여 若干 높았으며 E.A. 重合區는 33.7%로서 가장 낮은 水準이었다. 加工絹布의 吸水率は 그라프트率의 增加에 따라 減少되었으나 單量體別로는 E.G.M. 重合絹이 G.M.A. 및 E.A. 重合絹에 비하여 優秀하였으며, 絹布의 剛愎度는

Table 3. Effect of accelerator and time for polymerization on the grafting degree and mechanical properties of grafted silk fabric

Monomers	Treatments	degree of grafting	percentage of crease recovery	stiffness	percentage of absorbability
Untreated	—	—%	56.9%	1.61Cm	65.8%
G.M.A.	t ₁	42.2	62.5	1.77	40.8
	t ₂	51.2	61.1	1.79	40.1
	t ₃	53.9	60.4	1.85	39.6
E.G.M.	t ₁	48.1	60.4	1.79	45.7
	t ₂	52.6	59.0	1.85	45.2
	t ₃	58.3	58.3	1.90	44.6
E.A.	t ₁	20.9	59.7	1.61	45.3
	t ₂	21.8	59.0	1.64	45.0
	t ₃	33.7	61.8	1.53	43.4

Notice; t₁: 1.5 hrs. polymerization time
t₂: 1.5 hrs. polymerization time with adding 0.1% triethanolamine
t₃: 3 hrs. polymerization time

Table 4. Evenness of polymerization degree of grafted silk fibre and fabric

Treatments	degree of grafting	grafted silk fibre		grafted silk fabric	
		mean of size (denier)	standard deviation of size	mean of thickness (10 ⁻² mm)	standard deviation of thickness
T1	57.8%	122.8d	4.02	29.3	2.34
T2	40.5	109.3	3.64	27.8	1.68
T3	56.7	121.9	3.99	29.3	2.00
T4	57.7	122.7	3.61	29.3	1.66
T5	57.5	122.5	3.79	29.2	2.02

*Notice; T1; Conventional method
T2; added 0.1% mercaptan for control of polymerization
T3; added 0.2% a nonionic surfactant "Monopol Nx" for uniformal penetration
T4; agitate the polymerization bath at the interval of 10 mins. during polymerization hours
T5; vacuuming with 10⁻³mmHg, 3times after adding the initiator into polymerization bath

E.G.M. 및 G.M.A. 重合絹 모두 對照(未重合絹)에 비하여 增加되므로서 觸感이 低下되었다.

4. 그라프트 重合 絹絲의 重合均一度: 重合加工 絹絲 아래의 各 部位別 織度偏差를 보면 表 4에서와 같

이 重合浴振湯處理區 (T_4)가 3.61로서 對照 重合區 (T_1)의 4.02에 比하여 가장 織度偏差가 減少되어 重合均一度가 優秀하였으며 重合調節劑添加區 (T_5)는 3.64로서 織度偏差가 減少되었으나 그라프트率이 40.5%로서 對照 57.8%에 比하여 17.3%가 低下되었으며 減壓處理區 (T_6)는 3.79이었다.

重合加工 網布의 部位別 두께偏差에 있어서로 重合浴 振湯處理區는 1.66으로서 各 處理區 中에서 가장 重合均一度가 向上되었다. 따라서 網의 그라프트 重合加工에 있어서는 重合均一度 向上을 위하여 반드시 重合浴 振湯處理를 行하여야 할 것으로 생각된다.

以上の 結果를 綜合하여 볼 때 5種의 비닐 單量體 그라프트 重合網의 物性이 檢討되었지만 重合網의 觸感 및 吸水性은 未 重合網에 比하여 多少間 低下되는 傾向이었다. 따라서 그라프트 重合加工網의 實用化를 위하여는 그라프트 加工이 要求되는 網製品의 選定과 그라프트 重合網의 吸水性, 染色性 및 觸感を 보다 向上시킬 수 있는 研究가 계속되어야 할 것이다.

摘 要

網의 增量 및 實用性 向上을 위한 網에 대한 비닐單量體 그라프트 重合法에 관한 研究에서 各種 單量體에 의한 그라프트 重合網의 物性 變化에 대한 試驗 結果를 要約하면 다음과 같다.

1. 生絲에 대한 스타이렌 및 M.M.A.의 그라프트 重合에 있어서 그라프트 重合率이 높을수록 생사의 sericin 定着率이 높았으며 單量體別로는 스타이렌 重合區가 M.M.A. 重合區보다 sericin 定着率이 높았다. 비닐單量體 그라프트 重合 生絲는 無處理 生絲에 比하여 強力 (g/d) 및 伸도가 低下되었다.

2. G.M.A. 그라프트 重合網의 그라프트率은 53.7%로서 M.M.A. 重合網의 48.6%에 比하여 若干 높았으며 重合網布의 吸水率은 그라프트 重合率이 높을수록 떨어졌으나 G.M.A. 重合網은 39.6%로서 M.M.A. 重合網의 25.0%에 比하여 14.6%가 높았다.

3. E.G.M. 그라프트 重合網의 그라프트率은 58.3%로서 G.M.A. 重合網의 53.9%에 比하여 若干 높았으며 E.A. 重合網은 33.7%로서 가장 낮은 수준 이었다.

E.G.M. 重合網의 吸水率은 G.M.A. 및 E.A. 重合網에 比하여 우수하였으며 絹포의 剛軟度는 E.G.M. 및 G.M.A. 重合網 모두 未重合網에 比하여 增加되므로 觸感이 低下되었다.

4. 그라프트 重合絲의 重合均一度에 있어서 그라프트 重合浴을 振湯處理하면 慣行 重合法에 比하여 重合加工 網絲의 織度偏差와 網布의 두께偏差를 減少시키므로서 重合均一度를 向上시킬 수 있었다.

引 用 文 獻

- 生稻雄成・船野照子(1972) 스티렌 그라프트加工生絲의 化學的 檢査方法의 研究(第1報). 生絲檢査所研究報告 第26號, 65-72.
- 生稻雄成・船野照子(1976) 乳化法による 絹纖維의 스티렌 그라프트重合에 對하여. 日蠶雜, 45(3), 205-210.
- 石黒善夫(1978) 加壓濕熱處理가 PMMA 加工網의 赤外 吸收 스펙트럼에 對하여 影響에 對하여. 生絲檢査所研究報告 第32號, 61-66.
- 石黒善夫 小野三枝子(1980) 스티렌 그라프트重合 絹纖維 内部에 對하여 그라프트 폴리머의 分布. 日蠶雜 49(5), 414-421.
- 石黒善夫(1981) 스티렌 그라프트重合 絹纖維에 對하여 그라프트 폴리머의 充塡部位. 日蠶雜, 50(6), 490-494.
- 木暮順太(1981) 生絲의 品質과 織物. 技報堂(株), 459-465.
- 金魯洙・金相溶(1977) 纖維工業試驗. 文運堂, 139-149.
- 北村愛夫(1966) 絹纖維에 對하여 스티렌 그라프트 重合에 對하여 乳化機構에 對하여. 日蠶雜, 35(2), 59-64.
- 坂井悅郎・難波征太郎・柿木英夫(1974) 스티렌 그라프트 絹纖維에 對하여 枝 폴리머의 分子量과 力學的 性質. 日蠶雜, 43(6), 478-482.
- 鹽崎英樹・中村邦雄・松村正明(1977) 아세트키스스티렌의 그라프트 重合에 對하여 絹의 增量. 製絲網研究集錄 第27集, 167-170.
- 德永達郎・石黒善夫(1981) 過硫酸칼리움을 反應開始劑와 對하여 絹에 對하여 메타크릴아미드의 그라프트 重合. 日蠶雜, 50(6), 501-505.